

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/040441 A1

(51) 国際特許分類: C30B 29/22, 29/68, C23C 16/40, H01L 21/205, 29/06, 29/786

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11404

(22) 国際出願日: 2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-340066 2001 年 11 月 5 日 (05.11.2001) JP
特願2002-266012 2002 年 9 月 11 日 (11.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 太田 裕道 (OTA, Hiromichi) [JP/JP]; 〒213-0022 神奈川県 川崎市 高津区 千年 1 1 8 4 グランドール B-2 0 2 Kanagawa (JP). 折田 政寛 (ORITA, Masahiro) [JP/JP]; 〒274-0072 千葉県 船橋市 三山 5-7-9 Chiba (JP).

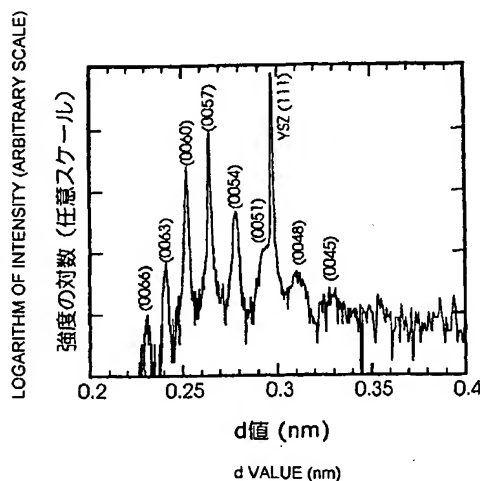
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細野 秀雄 (HOSONO, Hideo) [JP/JP]; 〒242-0001 神奈川県 大和市 下鶴間 2 7 8 6-4-2 1 2 Kanagawa (JP). 植田 和茂 (UEDA, Kazushige) [JP/JP]; 〒228-0811 神奈川県 相模原市 東林間 8-9-6 Kanagawa (JP). 平野 正浩 (HIRANO, Masahiro) [JP/JP]; 〒156-0043 東京都 世田谷区 松原 5-5-6 Tokyo (JP). 神谷 利夫 (KAMIYA, Toshio) [JP/JP]; 〒231-0001 神奈川県 川崎市 高津区 溝口 2-2 3-5 モナーク 溝の口 2 0 7 号 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: NATURAL SUPERLATTICE HOMOLOGOUS SINGLE CRYSTAL THIN FILM, METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND DEVICE USING SAID SINGLE CRYSTAL THIN FILM

(54) 発明の名称: 自然超格子ホモロガス単結晶薄膜、その製造方法、該単結晶薄膜を用いたデバイス



(57) Abstract: A natural superlattice homologous single crystal thin film, characterized in that it comprises a composite oxide which is represented by the formula $M^1M^2O_3(ZnO)_m$, wherein M^1 is at least one of Ga, Fe, Sc, In, Lu, Yb, Tm, Er, Ho and Y, M^2 is at least one of Mn, Fe, Ga, In and Al, and m is a natural number of 1 or more, and has been grown epitaxially on an epitaxial thin film formed on a single crystal substrate, or on said single crystal substrate from which said epitaxial thin film has disappeared, or on a ZnO single crystal; a method for preparing the natural superlattice thin film which comprises depositing the composite oxide, and diffusing the resultant laminated film by heating it. The natural superlattice homologous single crystal thin film is suitably used in an optical device, an electronic device, an X-ray optical device and the like.

[続葉有]

WO 03/040441 A1



(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西 特許事務所 Kanagawa (JP).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

規則4.17に規定する申立て:

- すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

(57) 要約:

単結晶基板上に形成したZnOエピタキシャル薄膜上または該薄膜の消失した該単結晶基板上、あるいはZnO単結晶上にエピタキシャル成長した式 $M^1M^2O_3$ (ZnO)_m (ただし、 M^1 は、Ga, Fe, Sc, In, Lu, Yb, Tm, Er, Ho及びYのうち少なくとも1種類、 M^2 は、Mn, Fe, Ga, In, Alのうち少なくとも1種類とし、mは、1を含む1以上の自然数)で表される複合酸化物からなることを特徴とする自然超格子ホモロガス単結晶薄膜。複合酸化物を堆積し、得られた積層膜を加熱拡散して製造する本発明の自然超格子ホモロガス単結晶薄膜は、光デバイス、電子デバイス、X線光学デバイスなどに用いられる。

明 細 書

- 1 自然超格子ホモロガス単結晶薄膜、その製造方法、該単結晶薄膜を用いたデバイス
- ス

技術分野

- 5 本発明は、自然超格子構造を有するZnO複合酸化物エピタキシャル単結晶薄膜、その製造方法および該単結晶薄膜を用いた光デバイス、電子デバイス、X線光学デバイスに関する。

背景技術

- 10 異なる物質の極薄結晶層を規則的に何層か重ね合わせた構造を総称して『超格子』と呼ぶ。超格子には、結晶構造自体の周期性による「自然超格子」と組成の異なる極薄膜を人工的に交互に積層する「人工超格子」がある。結晶周期ないし各薄膜層の厚さが、ナノメートル程度の場合、各結晶周期層ないし各薄膜層の化学組成や層の厚さの組み合わせによって、単一の物質あるいは各層を均一に混ぜ
- 15 合わせた混晶の性質とは異なる、固有な特性が得られる。その多くは、量子サイズ効果に起因している。

自然超格子としては、ホモロガス結晶相など長周期を有する結晶がある。一方、人工超格子に関しては、1969年、江崎玲於奈博士が、1次元の周期的な構造変化を有する人工単結晶「半導体超格子」の概念を提案した。すなわち、数ナノ

- 20 メーターの膜厚を有する、バンドギャップの小さな薄膜層（井戸層）とバンギャ

- 1 ップの大きな薄膜層（障壁層）を交互に積層した半導体超格子構造を用いて、負性抵抗素子可以实现できる事を提案した。

超格子構造で量子効果が生じるためには、それぞれの薄膜の厚さは電子のドブ
ロイ波よりも薄いおよそ 5 nm 以下である必要がある。薄膜が厚い場合には、各々
5 の半導体の性質がほぼそのまま維持され、膜の界面は、単なる境界条件として作
用するに過ぎない。膜厚が電子のドブロイ波より薄くなると、電子が波として振
舞うため、新しい性質が出現する。そうした効果は一般に量子サイズ効果と呼ば
れている。

超格子構造では、井戸層に存在する電子は、障壁層がつくる井戸型ポテンシヤ
1 0 ルを感じている。こうした状態は、量子井戸と呼ばれ、ここでは、電子が波の性
質を持つため、電子は離散的なエネルギーしか持つことができない。こうした離
散的量子エネルギー準位と同じエネルギーを持った電子は障壁を通り抜け、量子
井戸内に侵入することができる。これを共鳴トンネル効果と呼ぶ。

半導体結晶に特有の電子・光学的性質は、原子が格子上に規則的に配列され、
1 5 電子に対する周期的ポテンシャルが形成されている事に基づいている。超格子で
は、この結晶周期ポテンシャルに加えて、超格子に基づく長周期のポテンシャル
が生じる。2つのポテンシャルが相乗した環境を電子が運動するために、超格子
には、結晶と違った新しい性質が付与されるとも考えられる。

以上のような機構を通じ、超格子構造では、電子の移動速度が大きくなる、共
2 0 鳴トンネル効果によりトンネル電流が流れやすくなる、電子と正孔の結合による
発光効率が高くなるなどの特徴が生じる。こうした性質を利用して、化合物半導
体材料を用いた超格子構造は、高電子移動度トランジスター（HEMT）、通信用お

1 よび光デスク用半導体レーザー材料として、既に実用化している。また、共鳴ト
ンネル効果によって微分負性抵抗をもつ特異な電流－電圧特性が得られることが
知られている。この微分負性抵抗を利用したデバイスの代表例が単安定－双安定
5 転移論理素子 (MOnostable-BIstable transition Logic Element、MOBILE) であ
る。

また、電界効果型トランジスタ (FET) は、半導体メモリ集積回路の単位電子素
子、高周波信号増幅素子、液晶駆動用素子等として用いられており、現在、最も
多く実用化されている電子デバイスである。HEMTも超格子構造を電子移動層
として用いたFETである。FET全般でみると、材料としては、シリコン半導
10 体化合物が最も広く使われている。高速動作が必要な高周波増幅素子、集積回路
用素子等には、シリコン単結晶が用いられている。しかし、シリコンでは適切な
超格子構造が開発されていないので、量子効果を利用したHEMTのような超高
速動作素子、超高周波増幅素子を作製することができない。一方、低速動作で充
分な液晶駆動用には、大面積化の要求から、アモルファスシリコンが使われてい
15 る。

人工超格子構造は、薄膜成長技術を駆使して異なる2種類以上の半導体をエピ
タキシャル成長させることにより作成される。エピタキシャル成長とは、単結晶
基板上に、薄膜単結晶を育成したとき、両者の結晶方位が一致することを言う。
エピタキシャル成長した場合、急峻で、欠陥密度の小さな薄膜界面を得る事がで
20 きる。

エピタキシャル成長技術として代表的な薄膜成長技術には、スパッタリング法、
分子線エピタキシー (MBE) 法、化学気相蒸着法などがある。非熱平衡蒸発を用い

1 るスパッタリング法は、現在最も広く普及し、工業的にも活用されている手法である。製膜法としてのスパッタリング法はいわゆるスパッタ現象を利用した方法である。

5 スパッタ現象は、1852年にW. Groveが発見した。スパッタ現象とは、ターゲット表面に入射する高運動エネルギー粒子（イオンまたはターゲット表面近傍で電子により中性化された原子）が弾性衝突によりターゲット構成原子にその運動量を与え、反跳原子は近傍の原子と次々と衝突を繰り返し、結果として、ターゲット表面原子が放出されることを指す。スパッタリング法による製膜法は、放出されたターゲット構成原子を基板上に堆積させ薄膜化するものである。スパッタリング法は、成膜速度が速いので、一般的には、人工超格子の作成には適していない。MBE法（分子線エピタキシー法、molecular beam epitaxy）は、1968年当時、米国ベル研究所にいたJ. R. Arthurにより命名された技術であり、主にGaAs等の化合物半導体を対象に開発された薄膜結晶成長法である。MBE法は、真空蒸着法の改良・発展形とみなすことが出来る。これは、超高真空中で、成長させようとする結晶の原材料の中性分子（または原子）の流れ、すなわち、分子線（原子線）の強度を精度よく制御し、これを精度よく加熱した基板上に入射させることによりエピタキシャル結晶成長を行わせる方法である。

10

15

20 MBE法で取り扱うことのできる材料の種類は、化合物半導体、Siなどの元素半導体、さらには、各種の金属、酸化物超伝導体と多岐に亘る。通常の真空蒸着法との違いは、成長室内の真空度が $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa以下であり、結晶の表面が原子スケールで常に清浄に保たれた状態で成長が行われ、分子線（ビーム）の強度が精度よく制御されていることである。MBE法は、研究開発用に広く使われ

1 ている他、HEMTなどの実用素子の作成に使われている。

化学気相蒸着法(CVD法)は、塩化物あるいは有機金属化合物を原料として、基板上で原料ガスを化学反応させ、所定の組成を有する薄膜を基板上に育成する方法であり、量産性に優れているため、半導体レーザー超格子構造の作成など実用
5 材料の作成に使われている。

本発明者らは、先に、パルスレーザー薄膜堆積法を用い、室温での成膜により、アモルファス状態で、n-型電気伝導を示す、ZnOを主たる構成成分として含有する $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (mは自然数)等のホモロガス化合物透明薄膜を育成した(特許文献1, 非特許文献1)。

10 (非特許文献1)

細野 他 Philosophical Magazine B. 81. 501-515(2001)

(特許文献1)

特開2000-44236号公報

15 発明の開示

上述のように、通信用および光デスク用半導体レーザー、HEMTなど高速電子デバイスには、化合物半導体超格子構造が用いられて、半導体レーザーの低しきい値化、発振波長の短波長化、HEMTの高速化が実現している。また、GaN/InGaN/GaNの超格子やZnMgO/ZnO/ZnMgO超格子が提案され、短波長半導体レーザー
20 として一部実用化に至っている。

超格子構造における1つ1つの層の厚さは1~100原子層と極めて薄い。したがって、1つの層の厚さが局所的に1原子層オーダーの凹凸があると、その影

1 響は極めて大きくなる。こうした超格子の製造は原子層オーダーでの成長制御が
必要不可欠であり、MBE法、CVD法など、高度な成膜技術が必要である。上
述のように人工的に超格子を作るのではなく、自然界に存在する超格子を積極的
に利用すれば、比較的、容易に、層厚が精密に制御された超格子構造を作成する
5 事ができ、成膜プロセスを簡素化できると期待される。

また、自然超格子構造では、二次元超格子構造（量子井戸構造）に加えて、一
次元超格子構造（量子ワイヤー構造）を形成できる可能性があり、さらに、酸化
物などに化学組成を広げる事ができると期待される。

1 9 6 7 年、Kasperは、 $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ 系化合物の高温相をXRDにより調査し、
1 0 ウルツ鉱型類似の結晶構造を有する菱面体晶系または六方晶系の酸化物 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2, 3, 4, 5$ 及び 7)の存在を初めて報告した (H. Kasper, "Neuartige Phasen mit wurtzitähnlichen Strukturen im System $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ ", Z. Anorg. Allg. Chem., 349, 113-23(1967).)。

近年、君塚らの研究グループは、 $\text{R}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}'\text{O}$ 系 (R :希土類元素, M' :二価
1 5 陽イオン元素) に出現する結晶相を詳細に調べ、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系には $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ (m :自然数)で表される一群のホモロガス相が存在することを明らかにした (M. Nakamura, N. Kimizuka, and T. Mohri, "The Phase Relations in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ System at 1350°C ", J. Solid State Chem., 86, 16-40(1990).)。

ホモロガス相 (Homologous Series:同族化物列相) とは、例えば、 n を自然数
2 0 として $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の組成式で表されるマグネリ相で、こうした相では、 n が連続的に
変化する一群の化合物群がある。M. Isobeらは、 $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ の単結晶構造解析
に成功した (M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura, and T. Mohri, "Structures of

1 $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=1, 4, 5$ and 6)” , Acta Cryst. C50, 332-336 (1994).) 。

彼らは、 $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ の結晶構造は、 $\text{LuO}_{1.5}$ 層と $\text{FeO}_{1.5}(\text{ZnO})_m$ 層が c 軸方向に交互に積層した自然超格子であり、 m が奇数の場合には菱面体晶系で、偶数の場合には六方晶系であると報告した。すなわち、 m の値は、 $\text{FeO}_{1.5}(\text{ZnO})_m$ の原子層の数
5 であり、 $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ の結晶構造は m 原子層の $\text{FeO}_{1.5}(\text{ZnO})_m$ と、一原子層の $\text{LuO}_{1.5}$ が交互に積層した超格子構造とみなすことができる。

最近の報告 (C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, M. Onoda, and N. Kimizuka, “Modulated Structures of Homologous Compounds in $\text{MO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In}, \text{Ga}; m=\text{integer}$) Described by Four-Dimensional Superspace Group” , J. Solid State Chem. 139,
10 347-355 (1998).)によると、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ において、 $m > 7$ の場合にはGa原子がZnO中で規則配列した構造になる。

この一群の化合物群は1950年代から紫外発光材料として知られるZnOの自然超格子であるとみなす事ができる。特に、 $m > 7$ の場合には、 M' イオンはZnO層中に周期帯として存在しており、ZnO層は一次元超格子構造 (量子ワイヤー構造)
15 をなしているとみなす事ができる。

従来、ホモロガス相 $M^1M^2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ 薄膜は、スパッタリングやPLD法により、高温に加熱した基板上に堆積させて製造されていた (H. Hiramatsu, W-S. Seo, and K. Koumoto, “Electrical and Optical Properties of Radio-Frequency-Sputtered Thin Films of $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ ” , Chem. Mater. 10, 3033-3039 (1998).) 。

20 しかし、こうした薄膜成長法でホモロガス相 $M^1M^2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ を成長させると、蒸気圧の高いZnOの蒸発が顕著に起こり、組成が制御できないことに加え、均質な超格子が形成できない。配向膜の作製は可能であるが、超格子構造が乱れてしま

- 1 うため、超格子構造から期待される量子サイズ効果は発現しないという問題があった。

また、均質な超格子が形成できないことは、ホモロガス相の化学組成が化学量
論比からずれることを意味する。化学組成がずれることによりホモロガス相中に
5 酸素欠陥が生成し伝導キャリアを発生させてしまう。一般に、酸素欠陥に起因し
て生成する伝導キャリアは、その濃度制御が極めて困難である。一般的に、ノー
マリオフ型の電界効果型トランジスタなどの電子デバイスを製造するためには、
その濃度を内因性レベル以下 ($<10^{14} \text{ cm}^{-3}$) に低減する必要がある。

ホモロガス相 $\text{M}^1\text{M}^2\text{O}_3$ (ZnO)_n 薄膜および ZnO 薄膜は、可視光に対して透明である。

- 10 一方、シリコンおよび GaAs などの化合物半導体を用いた FET は、多くの用途に
対して、十分な性能を有しているものの、これらの FET は、材料の光学的特性
に基づいて、可視光に対して不透明で、透明回路を構成できない欠点がある。

さらに、可視光照射により、伝導キャリアを生じるために、高光照射下ではト
ランジスタ特性が劣化してしまう。例えば、該トランジスタを液晶ディスプレイ
15 の液晶駆動用スイッチング素子として応用した場合、該デバイスは、可視光に対
して不透明なため、ディスプレイ画素の開口比が小さくなる。また、バックライ
ト照射により光誘起電流が発生し、スイッチング特性が劣化してしまう。こうし
た劣化を防ぐため、バックライト光をカットするための遮光膜を設ける必要があ
る。

- 20 シリコンおよび化合物半導体電界効果型トランジスタのこうした問題点は、シ
リコンおよび化合物半導体に替わって、エネルギーバンド幅の大きなホモロガス
相 $\text{M}^1\text{M}^2\text{O}_3$ (ZnO)_n ないし ZnO 材料を用いることにより、原理的に、解決することがで

1 きる。実際に、透明酸化物半導体であるZnOを用いて、透明電界効果型トランジスタ
 を作製する試みがなされている（例えば、七種ら、応用物理学会2000年春季学
 術講演会予稿集，2000.3，29p-YL-16）。しかし、ZnOは、電気伝導度を小さくす
 ることが難しく、ノーマリーオフの電界効果型トランジスタを構成できない等の
 5 欠点がある。

本発明では、こうした問題を解決するために、基体材料となるZnO単結晶あるいは
 ZnOのエピタキシャル薄膜にLuやGaなどの元素を拡散させてホモロガス $M^1M^2O_3$
 (ZnO) $_m$ 薄膜相を作製し、更に、該薄膜相から単結晶膜を育成することを特徴とす
 る。すなわち、本発明は、ZnOエピタキシャル薄膜上にエピタキシャル成長した
 10 式 $M^1M^2O_3(ZnO)_m$ （ただし、 M^1 は、Ga, Fe, Sc, In, Lu, Yb, Tm, Er, Ho及びYのうち少なく
 とも1種類、 M^2 は、Mn, Fe, Ga, In, Alのうち少なくとも1種類とし、 m は、1を含
 む1以上の自然数）で表される複合酸化物からなることを特徴とする自然超格子
 ホモロガス単結晶薄膜である。

また、本発明は、上記のZnOエピタキシャル薄膜が消失し、該ZnOエピタキシャ
 15 ル薄膜を成長させた単結晶基板上に直接エピタキシャル成長した状態の式 $M^1M^2O_3$
 (ZnO) $_m$ （ただし、 M^1 は、Ga, Fe, Sc, In, Lu, Yb, Tm, Er, Ho及びYのうち少なくとも1
 種類、 M^2 は、Mn, Fe, Ga, In, Alのうち少なくとも1種類とし、 m は、1を含む1
 以上の自然数）で表される複合酸化物からなることを特徴とする自然超格子ホモ
 ロガス単結晶薄膜である。

20 また、本発明は、ZnO単結晶上にエピタキシャル成長した式 $M^1M^2O_3(ZnO)_m$ （た
 だし、 M^1 は、Ga, Fe, Sc, In, Lu, Yb, Tm, Er, Ho及びYのうち少なくとも1種類、 M^2 は、
 Mn, Fe, Ga, In, Alのうち少なくとも1種類とし、 m は、1を含む1以上の自然数）

1 で表される複合酸化物からなることを特徴とする自然超格子ホモロガス単結晶薄膜である。

また、本発明は、 m の値の膜厚方向でのばらつきが、 $m \pm 1$ 以内である事の特徴とする上記のホモロガス単結晶薄膜である。

5 また、本発明は、 m の値が、膜厚方向に連続的に変化する事の特徴とする上記のホモロガス単結晶薄膜である。

また、本発明は、原子レベルの表面平坦性を有し、該平坦面領域が、 $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする上記のホモロガス単結晶薄膜である。

さらに、本発明は、ZnO単結晶またはZnOエピタキシャル薄膜上にエピタキシャル成長した式 $M^1M^2O_3(\text{ZnO})_n$ （ただし、 M^1 は、Ga, Fe, Sc, In, Lu, Yb, Tm, Er, Ho及びYのうち少なくとも1種類、 M^2 は、Mn, Fe, Ga, In, Alのうち少なくとも1種類とし、 n は、1を含む1以上の自然数）で表される複合酸化物薄膜を堆積し、得られた積層膜を加熱拡散処理することを特徴とする上記のホモロガス単結晶薄膜の製造方法である。

15 また、本発明は、加熱拡散処理中にZnOの蒸発を抑制するため、高融点化合物を該積層膜に被せながら加熱拡散処理を行うことを特徴とする上記のホモロガス単結晶薄膜の製造方法である。

また、本発明は、加熱拡散処理中にZnOの蒸発を抑制するため、ZnO蒸気中で加熱拡散処理を行うことを特徴とする上記のホモロガス単結晶薄膜の製造方法である。

20 また、本発明は、上記のZnO複合酸化物単結晶薄膜を用いた光デバイス、X線光学デバイス、または電子デバイスである。

1 また、本発明は、式 $M^1M^2O_3(ZnO)_m$ が $InMO_3(ZnO)_m$ ($M=In, Fe, Ga$, 又は Al , $m=1$ 以上
5 50未満の整数)で表される上記のホモロガス単結晶薄膜を活性層として用いるこ
とを特徴とする透明薄膜電界効果型トランジスタである。

 また、本発明は、ホモロガス単結晶薄膜が耐熱性、透明酸化物単結晶基板上に
5 形成されていることを特徴とする上記の透明薄膜電界効果型トランジスタである。

 本発明のホモロガス相 $M^1M^2O_3(ZnO)_m$ 単結晶薄膜は、 ZnO 単結晶または ZnO エピタ
キシヤル薄膜上に形成されるか、 ZnO エピタキシヤル薄膜全体に Lu や Ga などの元素
が拡散したときは、結果として ZnO のエピタキシヤル薄膜は消失し、 ZnO 単結晶膜
をエピタキシヤル成長させた YSZ 、 Al_2O_3 等の単結晶基板が残り、その上にホ
10 モロガス相 $M^1M^2O_3(ZnO)_m$ 薄膜が直接エピタキシヤル成長した状態になる。

 こうして作製したホモロガス相 $M^1M^2O_3(ZnO)_m$ 単結晶薄膜は、均一な層厚、すな
わち、 m の値が均一、ないし、連続的に層厚が変化する、すなわち、 m の値が連
続的に変化する超格子を有している。 Lu や Ga などの元素を含む薄膜の膜厚と拡散
させる温度および時間を変化させる事で、 m の値、すなわち、自然超格子の厚み
15 を制御することが出来る。 $LuGaO_3(ZnO)_m$ の場合は、 m 値が7を含む7以上の自然
数となるとウルツ鉱型 ZnO の周期ナノワイヤーあるいは量子ドット構造となる。
 こうした構造を利用して、人工超格子構造と同じように、紫外発光デバイス、量
子電子デバイスを作製できる。

 得られたホモロガス相単結晶薄膜の表面は、多段テラス状のモルフォロジーを
20 有している。その段差は、超格子の一層厚に対応している。また、テラスの表面
は、一原子レベルの平坦性、いわゆる原子平坦面を有している。ホモロガス化合
物では層厚が厚いので、テラスの幅を、基板結晶のテラス幅より大きくする事が

1 でき、0.5ミクロンメートルより長くする事ができる。 m の値が大きいホモロ
 ガス化合物薄膜では、原子平坦面の面積を更に大きくする事ができる。大面積の
 原子平坦面は、例えば、トンネル電子顕微鏡ないし光近接場顕微鏡で、DNAな
 どのバイオ化合物を観測する際の試料台として使用することができる。特に、ホ
 5 モロガス化合物は、電気抵抗が小さいので、この目的に適している。

また、本発明の電界効果型トランジスタは、可視光に対して透明で、透明電子
 回路を構成する素子として用いることができる、ZnOを主たる構成成分として含
 有するホモロガス化合物の単結晶膜を活性層として用いるものであり、従来のシ
 リコンを用いた電界効果型トランジスタに代わる下記の1～3のような特徴を有
 10 する新たな優れた電界効果型トランジスタを提供できる。

1. 反応性固相エピタキシャル法により製造したホモロガス化合物単結晶 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga}$, 又は Al , $m=1$ 以上50未満の整数)薄膜は、 $\text{InO}_{1.5}$ 層が原
 子レベルで平坦な薄膜表面を形成することから、ゲートと活性層の界面に欠陥が
 介在しにくく、ゲートリーク電流の少ない薄膜電界効果型トランジスタを作製で
 15 きる。 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ の m の値は1以上50未満の整数が好ましい。原理的には、 m
 の値は、無限大まで可能であるが、実用上、 m の値が大きくなりすぎると、膜内
 での m のばらつきが大きくなることと、酸素欠陥が生じやすくなり、その結果、
 膜の電気伝導度が大きくなり、ノーマリオフ型のFETが作り難くなる。

2. ZnOを主たる構成成分として含有するホモロガス化合物 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga}$, 又は Al , $m=1$ 以上50未満の整数)のバンドギャップエネルギーは、3.3eV
 20 より大きいので、波長が400nm以上の可視光に対して透明である。したがって、
 ホモロガス化合物単結晶 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga}$, 又は Al , $m=1$ 以上50未満の

1 整数)薄膜を活性層として用いることにより、可視光透過率が高く、可視光による
光誘起電流の発生がない、薄膜電界効果型トランジスタを作製できる。

3. さらに、反応性固相エピタキシャル法により製造したホモロガス化合物In
MO₃(ZnO)_m(M=In, Fe, Ga, 又はAl, m= 1 以上 5 0 未満の整数)単結晶薄膜は化学量論
5 組成からのずれが極めて小さく、室温付近では良質な絶縁体であることから、ホ
モロガス化合物単結晶InMO₃(ZnO)_m (M=In, Fe, Ga, 又はAl, m= 1 以上 5 0 未満の整
数)薄膜を活性層として用いることにより、ノーマリーオフ作動で、スイッチン
グ特性の良い透明薄膜電界効果型トランジスタを作製できる。

1 0 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で製造したホモロガス単結晶薄膜の結晶性をOut-of-plane
XRDパターンで示すグラフである。第2図は、実施例1で製造したホモロガス
単結晶薄膜の図面代用AFM写真である。第3図は、実施例1で製造したホモロ
ガス単結晶薄膜の10Kおよび300Kにおける光吸収スペクトルを示すグラフ
1 5 である。第4図は、実施例1で製造したホモロガス単結晶薄膜の10Kおよび3
00Kのフォトルミネッセンススペクトルを示すグラフである。第5図は、本発
明の一実施形態のMISFET素子の構造を示す模式図である。第6図は、実施
例3で作製した単結晶InGaO₃(ZnO)₅薄膜のXRD測定の結果を示すグラフである。
第7図は、実施例3で作製した単結晶InGaO₃(ZnO)₅薄膜の表面構造示す図面代用
2 0 AFM観察写真である。第8図は、実施例3で作製したMISFET素子の室温
下で測定した電流-電圧特性を示すグラフである。

1 発明を実施するための最良の形態

原子平坦面を持つ Y S Z、 Al_2O_3 等の単結晶基板上に、MBE法、パルスレーザー蒸着法 (PLD法) などにより、原子平坦面を有する ZnO 単結晶薄膜をエピタキシャル成長させる。ZnO 単結晶を用いる場合には該操作は必要ではない。

5 次に、該 ZnO 薄膜または ZnO 単結晶上に、 $\text{M}^1\text{M}^2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$ と記述される薄膜を、MBE法、パルスレーザー蒸着法 (PLD法) などにより成長させる。

ここで、 n は、1を含む1以上の自然数で、 M^1 は、Ga、Fe、Sc、In、Lu、Yb、Tm、Er、Ho及びYのうち少なくとも1種類、 M^2 は、Mn、Fe、Ga、In、Alのうち少なくとも1種類である。Fe、Ga、Inは、それぞれ、 M^1 及び M^2 両方ともに置換す

10 ることができ、それぞれ、ホモロガス相 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$ となる。得られた薄膜は、単結晶膜である必要はなく、多結晶膜でも、アモルファス膜でも良い。

15 最後に、 800°C 以上 1600°C 以下の温度で、加熱拡散処理を行なう。加熱雰囲気は、該薄膜中から酸素が離脱するのを防ぐ必要があるので、非還元性雰囲気、好ましくは大気雰囲気とする。適切な温度は 800°C 以上、 1600°C 以下、より好ましくは 1200°C 以上、 1500°C 以下である。 800°C 未満では拡散が遅く、均一な $\text{M}^1\text{M}^2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$ が得られない。また、 1600°C を超えると ZnO 成分の蒸発が抑えられなくなり、均一組成の $\text{M}^1\text{M}^2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$ が得られない。

20 ZnO 成分は、蒸気圧が高いので、大気中で加熱拡散処理をすると、処理中に該薄膜から、ZnO 成分が蒸発し、加熱拡散処理後の薄膜成分が大幅に変化してしまい、良質な結晶膜が得られない事がある。ZnO 成分の蒸発を防ぐためには、大気に ZnO 蒸気を加えると良い。具体的には、加熱拡散処理を行なう容器中に、容器体積の

1 5 %程度のZnO蒸気を発生させる量のZnO化合物を加えておく。該ZnO化合物は、粉末あるいは焼結体である事が好ましい。高温での加熱拡散処理中に、ZnO粉末からZnO蒸気が発生し、容器中のZnO蒸気圧が高まり、該薄膜からのZnO成分の蒸発を抑制する事ができる。

5 また、ZnO成分の蒸発を防ぐために、高融点化合物、例えば、YSZや Al_2O_3 の薄膜を蒸着し、該薄膜全体をカバーし、大気中で加熱拡散処理をしても良い。該薄膜の上下表面積が、断面表面積より大きい場合には、上下表面を、高融点化合物薄板で被っても良い。より好ましくは、該薄膜を高融点化合物で被い、ZnO蒸気を含む大気中で加熱拡散処理をすればよい。高融点化合物で該薄膜の表面を被う

10 事により、ZnO蒸気圧発生のためのZnO粉末と、該薄膜が直接接触する事を防ぐ事もできる。

ここで、 m は n と異なる1を含む1以上の自然数で、ZnO膜厚と $M^mM^2O_3(ZnO)_n$ 膜厚の比により、表1に示すように一義的に定まる。

15

20

1 (表 1)

5

1 0

比 (LuGaO ₃ (ZnO) _i 膜厚 / ZnO 膜厚)	作製できる LuGaO ₃ (ZnO) _m の m 値
3.30	2
4.65	3
1.10	4
0.83	5
0.66	6
比 (LuGaO ₃ (ZnO) _j 膜厚 / ZnO 膜厚)	作製できる LuGaO ₃ (ZnO) _m の m 値
9.5	8
4.8	9
3.2	10
2.4	11
1.9	12
1.6	13
1.4	14

1 5 拡散により組成が均一になった後に、結晶化が起これば、膜厚方向に、mが一定なM¹M²O₃(ZnO)_m単結晶薄膜を得る事ができる。拡散後の組成が、mで指定される化合物組成より、ZnO成分が少ない時は、得られた単結晶薄膜は、mとm-1の混ざった超格子構造となる。また、拡散後の組成が、mで指定される化合物組成より、ZnO成分が多い時は、mとm+1の混ざった超格子構造となる。

2 0 一方、拡散が完全でなく、ZnO膜から、M¹M²O₃(ZnO)_n膜表面に向かって、Znイオンに濃度勾配がある状態から、結晶化が生じた場合は、膜厚方向に、mの値が変化する、すなわち、超格子層厚が空間的に連続的に変化する「チャープト超格子

- 1 構造」が得られる。チャープト超格子構造は、幅広い波長を回折するブラック回折格子デバイスとして用いる事ができる。

得られた単結晶薄膜は、 $M^2O_{1.5} \cdot ZnO$ 層を $M^1O_{1.5}$ 層で挟んだ自然超格子構造とみなす事ができるので、 $M^2O_{1.5} \cdot ZnO$ 層に存在する電子に、量子サイズ効果が生じる。

- 5 このため、得られた単結晶薄膜は、人工超格子構造と同様に、発光ダイオード、半導体レーザーなど光デバイス用材料、MOBILE、HEMT、FETなどの電子デバイス材料として使用する事ができる。また、得られた $M^1M^2O_3(ZnO)_n$ での $M^2O_{1.5} \cdot ZnO$ 層の厚さは、0.5 nm以上であれば0.27 nm毎に制御できるので、X線を反射するミラー材料として使用する事ができる。

- 10 以下に本発明の電界効果型トランジスタについて詳細に説明する。

ZnOを主たる構成成分として含有するホモロガス化合物単結晶薄膜の基板には、耐熱性があり、透明な酸化物単結晶基板、例えば、YSZ（イットリア安定化ジルコニア）、サファイア、MgO、ZnO等を用いる。中でも、ZnOを含むホモロガス化合物と格子定数が近く、該化合物と1400℃以下の温度では、化学反応しない

- 15 YSZが、最も好ましい。これらの基板の表面平均二乗粗さRmsは、1.0 nm以下のものを用いることが好ましい。Rmsは原子間力顕微鏡で、例えば、1 μm角を走査することによって算出できる。

YSZ等の酸化物単結晶基板を、大気中もしくは真空中で1000℃以上に加熱することによって超平坦化した表面が得られる。超平坦化した酸化物単結晶基

- 20 板の表面には結晶構造を反映した構造が現れる。すなわち、数100 nm程度の幅を持つテラスとサブnm程度の高さを持つステップからなる構造で、一般に原子状に平坦化された構造と呼ばれる。

1 テラス部分は平面上に配列した原子からなり、若干存在する欠陥の存在を無視
すれば、完全に平坦化された表面である。ステップの存在により、基板全体で完
全平坦化された表面とはならない。この構造を平均二乗粗さ測定方法による粗さ
Rmsで表現すれば、Rmsは1.0 nm以下のものである。Rmsは、例えば、原子間力
5 顕微鏡で、例えば、1 μ m角の範囲を走査することによって算出した値である。

得られた原子平坦面を持つ耐熱性透明酸化物基板上に、MBE法、パルスレー
ザー蒸着法(PLD法)等により、原子平坦面を有するZnO単結晶薄膜をエピタキシ
シャル成長させる。次に、該ZnO薄膜上に、 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga, Al}$, $m=1$ 以上
50未満の整数)と記述されるホモロガス化合物薄膜を、ターゲットとして、該酸
10 化物の多結晶焼結体を使用して、MBE法、パルスレーザー蒸着法(PLD法)等によ
り成長させる。

得られた薄膜は、単結晶膜である必要はなく、多結晶膜でも、アモルファス膜
でも良い。最後に、薄膜全体をカバーできるように高融点化合物、例えばYSZ
や Al_2O_3 を被せ、1300℃以上の高温で、ZnO蒸気を含む大気圧中で加熱拡散処
15 理を行なう。高融点化合物を被せる理由は、後述のZnO蒸気と該薄膜表面との接触
を避けるためである。

ZnOは蒸気圧が高いので、大気中にZnO蒸気を加えないと、加熱拡散処理中に、
膜からZnOが蒸発し、加熱拡散処理後の膜組成が大幅に変化してしまい、良質な
結晶膜が得られない。そのため、容器体積に対し5容積%以上のZnOを反応容器
20 に充填しておく。充填する該ZnOは粉末あるいは焼結体であることが好ましい。
高温での加熱拡散処理によりZnO粉末からZnOが蒸発し、反応容器内部のZnO蒸気
圧を高め、薄膜中のZnOの蒸発を抑制することができる。

- 1 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga}$, 又は Al , $m=1$ 以上 50 未満の整数) と ZnO 膜が相互に拡散・反応し、温度を適切に設定すれば、均一組成 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_{m'}$ ($M=\text{In, Fe, Ga}$, 又は Al , $m'=1$ 以上 50 未満の整数) となる。 m' は、 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga}$, 又は Al , $m=1$ 以上 50 未満の整数) と ZnO 膜厚比から決まるが、 ZnO 膜厚が 5 nm 未満で、
- 5 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga}$, 又は Al , $m=1$ 以上 50 未満の整数) 膜厚が 100 nm を越える場合には、 $m=m'$ である。

- 適切な温度は 800°C 以上、 1600°C 以下、より好ましくは 1200°C 以上、 1500°C 以下である。 800°C 未満では拡散が遅く、均一組成の $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga}$, 又は Al , $m=1$ 以上 50 未満の整数) が得られない。また、 1600°C
- 10 を越えると ZnO の蒸発が抑えられなくなり均一組成の $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga}$, 又は Al , $m=1$ 以上 50 未満の整数) が得られない。

- 得られた単結晶薄膜は、 $\text{MO}_3(\text{ZnO})_m$ 層を $\text{In}_{0.5}$ 層で挟んだ自然超格子構造とみなすことができるので、 $\text{MO}_3(\text{ZnO})_m$ 層と $\text{In}_{0.5}$ 層との界面に存在する電子に、量子効果が生じる。このため、得られた単結晶薄膜は、人工超格子構造と同様に、高周
- 15 波電子デバイス材料として使用することができる。

また、反応性固相エピタキシャル成長法で得られた ZnO を含むホモロガス単結晶膜は、化学量論組成に近く、室温では、 $10^8\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高い絶縁性を示し、ノーマリーオフ電界効果型トランジスタに適している。

- 得られた ZnO を主たる構成成分として含有するホモロガス単結晶薄膜を活性層と
- 20 した、トップゲート型 MIS 電界効果型トランジスタを作製することができる。
- 第5図に示すように、まず、基板1上にエピタキシャル成長した ZnO を主たる構成成分として含有するホモロガス単結晶薄膜2上にゲート絶縁膜3及びゲート電極

- 1 4用の金属膜を形成する。ゲート絶縁膜3には、 Al_2O_3 が最も適している。ゲート電極4用金属膜は、Au、Ag、Al、又はCu等を用いることができる。光リソグラフィ法及びドライエッチング、又はリフトオフ法により、ゲート電極4を作製し、最後に、ソース電極5及びドレイン電極6を作成する。本発明の電界効果型
- 5 トランジスタの形状は、トップゲート型MIS電界効果型トランジスタ (MIS-FET) に限られるものではなく、J-FET等も含まれる。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

実施例1

10 1. ZnO薄膜の作製

- YSZ (111)単結晶基板 (10mm \square ×0.5mm t) 上に、基板温度800℃でZnO薄膜を成長させた。PLD法により、酸素圧力 3×10^{-3} Paに設定した真空チャンバー中で、ZnO焼結体ターゲットにKrF (248nm)エキシマレーザーを照射してZnOを蒸発させ、800℃に加熱したYSZ (111)単結晶基板上に堆積速度2nm/minの条件で1時間薄膜成長を行った。X線反射率測定から求めたZnO薄膜の厚みは120
- 15 nmであった。作製したZnO薄膜の結晶性をHRXRDにより評価したところ、YSZ (111)基板上にZnOは(0001)配向しており、そのチルト角は0.02~0.1度であった。In-plane測定によりエピタキシャル成長であることを確認した。エピタキシャル関係はZnO(11-20) // YSZ(1-10)であった。

20 2. $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_9/\text{ZnO}$ 積層薄膜の作製

作製したYSZ (111)上のZnO薄膜を基板として、基板温度600℃で $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_9$ を成長させた。PLD法により、酸素圧力 3×10^{-3} Paに設定した真空チャ

- 1 ンバー中で、 $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_9$ 焼結体ターゲットに Kr F (248nm) エキシマレーザーを照射して $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_9$ を蒸発させ、600℃に加熱したYSZ (111) 単結晶基板上に堆積速度2nm/minの条件で30分薄膜成長を行った。X線反射率測定から $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_9$ 薄膜の膜厚は60nmであることが分かった。作製した $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_9$ 薄膜はナノサイズの微結晶から成っており、XRD測定では結晶性を評価することができなかった。

3. $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_{17}$ 単結晶薄膜の作製

- 上記2で作製した $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_9/\text{ZnO}/\text{YSZ}$ 積層薄膜上に、YSZ単結晶 (10mm×10mm×0.5mm) を積層薄膜全体をカバーできるように被せた。さらに、蒸気圧の高いZnOの蒸発を抑制するため、カバーしたYSZ基板上にZnO粉末 (平均粒径1μm) 約2gをコーティングした。これをアルミナ製のつぼ (SSA-S) に入れて、ふたをして、大気中、1450℃で30分間加熱拡散処理を施した。加熱拡散処理終了後は室温まで炉内で冷却した。

4. $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_{17}$ 単結晶薄膜の結晶性

- 15 作製した単結晶薄膜の結晶性は高分解能X線回折 (HRXRD, Rigaku製ATX-G, CuKα1) を用いて調べた。第1図に、Out-of-plane XRDパターンを示す。 $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_{17}$ の(0001)面の強い回折ピークがYSZ (111) ピークとともに観測された。 $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_{17}$ (0001)がYSZ (111)上に強く配向していることを示し、ロックングカーブ測定から $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_{17}$ (0001)面のチルト角は0.1度であった。In-plane測定から作製した $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_{17}$ 薄膜はエピタキシャル成長していることが明らかになった。エピタキシャル関係は次の通りである。

$\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_{17}$ (0001) // YSZ (111)

1 LuGaO₃(ZnO)₁₇ (11-20) // YSZ (1-10)

5. 自然超格子の評価

作製したLuGaO₃(ZnO)₁₇単結晶薄膜のXRD測定からLuO_{1.5}層—LuO_{1.5}層間距離は5 nmであることが分かった。AFM観察を行ったところ(第2図)、原子レベルの表面平坦性を有する平坦なテラスと約5 nmのステップからなる構造が明瞭に観察できた。原子レベルで平坦なテラスの平坦面領域の面積は1 μm×1 μm以上であった。作製したLuGaO₃(ZnO)₁₇薄膜が単結晶であることの証拠の一つである。

6. LuGaO₃(ZnO)₁₇単結晶薄膜の光吸収及び発光特性

作製したLuGaO₃(ZnO)₁₇単結晶薄膜をクライオスタット(ダイキン製, 4.2K)に取り付けて、系内を真空排気した後、温度を10 Kまで冷却した。第3図に、10 Kおよび300 Kにおける光吸収スペクトルを示す。比較として、ZnOエピタキシャル薄膜の吸収スペクトルも示した。

Nd:YAGの3倍波(波長355nm)を薄膜に照射することで励起を行った。ルミネッセンスはレンズで集光してバンドルファイバーに導き、分光して電荷結合デバイス(CCD)を用いて検出した。第4図に、10 Kおよび300 Kのフォトルミネッセンススペクトルを示す。ZnOと類似したスペクトルが見られる。

実施例2

実施例1記載の手法で作製したZnOエピタキシャル薄膜上にM¹M²としてInを選択して、In₂O₃薄膜を成長させた。PLD法により、酸素圧力3×10⁻³Paに設定した真空チャンバー中で、In₂O₃焼結体ターゲットにKrF(248nm)エキシマレーザーを照射してLuGaO₃(ZnO)₉を蒸発させ、600℃に加熱したYSZ(111)単結晶基板上に堆積速度2 nm/minの条件で30分薄膜成長を行った。ZnO薄膜上にIn₂O₃

1 はヘテロエピタキシャル成長しており、エピタキシャル関係は次の通りであった。

In_2O_3 (111) // ZnO (0001) // YSZ (111)

In_2O_3 (110) // ZnO (11-20) // YSZ (1-10)

5 作製した二層膜を実施例1記載の手法により、1300℃、20min、大気中で加熱拡散処理した。作製した薄膜のHRXRD測定を行ったところ、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ 、及び $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ の混合したエピタキシャル薄膜となっていた。

比較例1

LuGaO₃(ZnO)₅をターゲット材料として用い、基板温度RTで、YSZ (111)単結晶基板上に薄膜を成長させた。X線反射率測定から求めた薄膜の厚みは200nm
10 であった。XRD測定から、作製した薄膜はアモルファスであることが分かった。蛍光X線分析による組成分析を行ったところ、Lu/Ga原子比は1であったが、Zn/Lu比は3であり、ターゲット組成に比べてZnOが減少した。

こうして作製したアモルファス薄膜を実施例1記載のアニール (1450℃, 30min, 大気中) を行い結晶化させた。HRXRD測定を行ったところ、LuGaO₃(ZnO)₃が
15 生成していることが分かった。強いLuGaO₃(ZnO)₃(0001)回折ピークがYSZ (111)回折ピークとともに観測された。LuGaO₃(ZnO)₃(0001)//YSZ (111)が配向した。ロックンガープ測定から求めた薄膜のチルト角は約1度であった。なお、In-plane測定を行ったところ、面内の配向は観測されなかった。したがって、作製した薄膜はc軸配向LuGaO₃(ZnO)₃膜であり、単結晶ではない。

20 比較例2

LuGaO₃(ZnO)₉をターゲット材料として用い、基板温度500～900℃で、PLD法によりYSZ (111)単結晶基板上に薄膜を成長させた。X線反射率測定から

- 1 求めた薄膜の厚みは基板温度の上昇に伴って減少した。蛍光X線分析による組成分析を行ったところ、Lu/Ga原子比はいずれの成長温度においても1であったが、Zn/Lu比は基板温度の上昇に伴い減少する傾向を示した。

- 5 これらのデータから、基板温度の上昇に伴い、蒸気圧の高いZnOの蒸発が起こったと結論できる。作製した薄膜のXRD測定を行ったところ、ホモロガス相の回折ピークは全く観測されなかった。また、基板温度600℃以上で成長させた薄膜の回折ピークから、高温では ZnGa_2O_4 が生成してしまうことが明らかとなった。

実施例 3

1. 単結晶 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 薄膜の作製

- 10 YSZ (111)単結晶基板上にPLD法により厚み2nmのZnO薄膜を基板温度700℃でエピタキシャル成長させた。次に、基板温度を室温まで冷却し、該ZnOエピタキシャル薄膜上にPLD法により、厚み150nmの多結晶 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 薄膜を堆積させた。こうして作製した二層膜を大気中に取り出し、電気炉を用いて、大気中、1400℃、30min加熱拡散処理した後、室温まで冷却した。

- 15 XRD測定の結果、第6図に示すように、加熱して得られた薄膜は単結晶 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ であり、また、第7図に示すように、AFM観察の結果、薄膜表面は原子レベルで平坦なテラスと、高さ2nmのステップからなる原子レベルで平坦な面であった。単結晶 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 薄膜の導電率を直流四端子法により測定しようと試みたが、膜の絶縁性が高いために測定できなかった。作製した単結晶 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 薄膜は絶縁体であると言える。室温で測定した光吸収スペクトルから $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ のバンドギャップは約3.3eVと見積もられた。
- 20

2. MISFET素子の作製

- 1 フォトリソグラフィー法により、トップゲート型MISFET素子を作製した。
ソースとドレイン電極及びゲート絶縁膜にはAu及びアモルファス Al_2O_3 をそれぞれ用いた。チャンネル長及びチャンネル幅はそれぞれ0.05mm及び0.2mmである。

3. MISFET素子の特性評価

- 5 第8図に、室温下で測定したMISFET素子の電流－電圧特性を示す。ゲート電圧 $V_g=0\text{V}$ 時には $I_{DS}=10^{-8}\text{A}$ ($V_{DS}=2.0\text{V}$)であり、いわゆるノーマリーOFF特性が得られた。また、 $V_g=10\text{V}$ 時には、 $I_{DS}=1.6 \times 10^{-6}\text{A}$ の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体の $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 単結晶薄膜内にキャリアを誘起できたことに対応する。作製した素子に可視光を照射して同様の測定を行なったが、数値の変化は認められなかった。可視光での光誘起電流の発生は認められなかった。
- 10

産業上の利用可能性

- 15 以上のように、本発明の自然超格子ホモロガス単結晶薄膜は、光デバイス（発光ダイオード、レーザーダイオード）、電子デバイス（共鳴トンネル効果による微分負性抵抗を利用した単安定－双安定転移論理素子デバイス、高電子移動度トランジスタ：HEMT、電界効果型トランジスタ：FET）、X線光学デバイス（軟X線反射ミラー）などに用いられる。

1

請 求 の 範 囲

5

1. ZnOエピタキシャル薄膜上にエピタキシャル成長した式 $M^1M^2O_3(ZnO)_m$ （ただし、 M^1 は、Ga, Fe, Sc, In, Lu, Yb, Tm, Er, Ho及びYのうち少なくとも1種類、 M^2 は、Mn, Fe, Ga, In, Alのうち少なくとも1種類とし、 m は、1を含む1以上の自然数）で表される複合酸化物からなることを特徴とする自然超格子ホモロガス単結晶薄膜。

10

2. 請求の範囲第1項記載のZnOエピタキシャル薄膜は単結晶基板上に成長させたものであり、該ZnOエピタキシャル薄膜が消失し、該単結晶基板上に直接エピタキシャル成長した状態の式 $M^1M^2O_3(ZnO)_m$ （ただし、 M^1 は、Ga, Fe, Sc, In, Lu, Yb, Tm, Er, Ho及びYのうち少なくとも1種類、 M^2 は、Mn, Fe, Ga, In, Alのうち少なくとも1種類とし、 m は、1を含む1以上の自然数）で表される複合酸化物からなることを特徴とする自然超格子ホモロガス単結晶薄膜。

15

3. ZnO単結晶上にエピタキシャル成長した式 $M^1M^2O_3(ZnO)_m$ （ただし、 M^1 は、Ga, Fe, Sc, In, Lu, Yb, Tm, Er, Ho及びYのうち少なくとも1種類、 M^2 は、Mn, Fe, Ga, In, Alのうち少なくとも1種類とし、 m は、1を含む1以上の自然数）で表される複合酸化物からなることを特徴とする自然超格子ホモロガス単結晶薄膜。

20

4. m の値の膜厚方向でのばらつきが、 $m \pm 1$ 以内であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし請求の範囲第3項のいずれかに記載のホモロガス単結晶薄膜。

5. m の値が、膜厚方向に連続的に変化することを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のホモロガス単結晶薄膜。

6. 原子レベルの表面平坦性を有し、該平坦面領域が、 $0.5 \mu m \times 0.5 \mu m$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の

1 ホモロガス単結晶薄膜。

7. ZnO 単結晶または ZnO エピタキシャル薄膜上にエピタキシャル成長した式 $\text{M}^1\text{M}^2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$ (ただし、 M^1 は、Ga, Fe, Sc, In, Lu, Yb, Tm, Er, Ho及びYのうち少なくとも1種類、 M^2 は、Mn, Fe, Ga, In, Alのうち少なくとも1種類とし、 n は、1を含む1
5 以上の自然数) で表される複合酸化物薄膜を堆積し、得られた積層膜を加熱拡散処理することを特徴とする請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のホモロガス単結晶薄膜の製造方法。

8. 加熱拡散処理中に ZnO の蒸発を抑制するため、高融点化合物を該積層膜に被せながら加熱拡散処理を行うことを特徴とする請求の範囲第7項記載のホモロガス
10 単結晶薄膜の製造方法。

9. 加熱拡散処理中に ZnO の蒸発を抑制するため、 ZnO 蒸気中で加熱拡散処理を行うことを特徴とする請求の範囲第7項または第8項記載のホモロガス単結晶薄膜の製造方法。

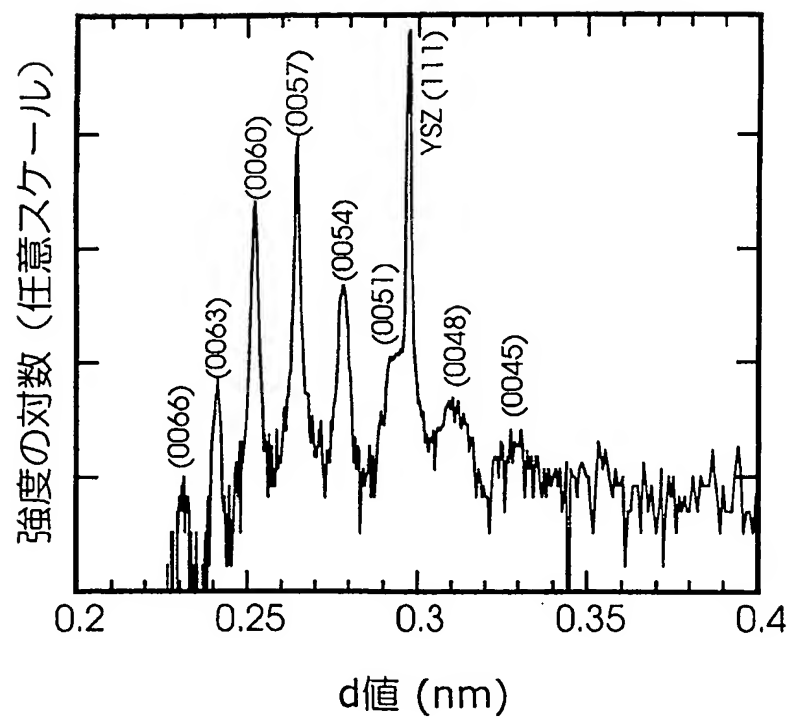
10. 請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載のホモロガス単結晶薄膜
15 を用いた光デバイス、X線光学デバイス、または電子デバイス。

11. 式 $\text{M}^1\text{M}^2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ が $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($\text{M}=\text{In, Fe, Ga, 又はAl, } m=1$ 以上50未満の整数) で表される請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載のホモロガス単結晶薄膜を活性層として用いることを特徴とする透明薄膜電界効果型トランジスタ。

12. ホモロガス単結晶薄膜が耐熱性、透明酸化物単結晶基板上に形成されてい
20 ることを特徴とする請求の範囲第11項記載の透明薄膜電界効果型トランジスタ。

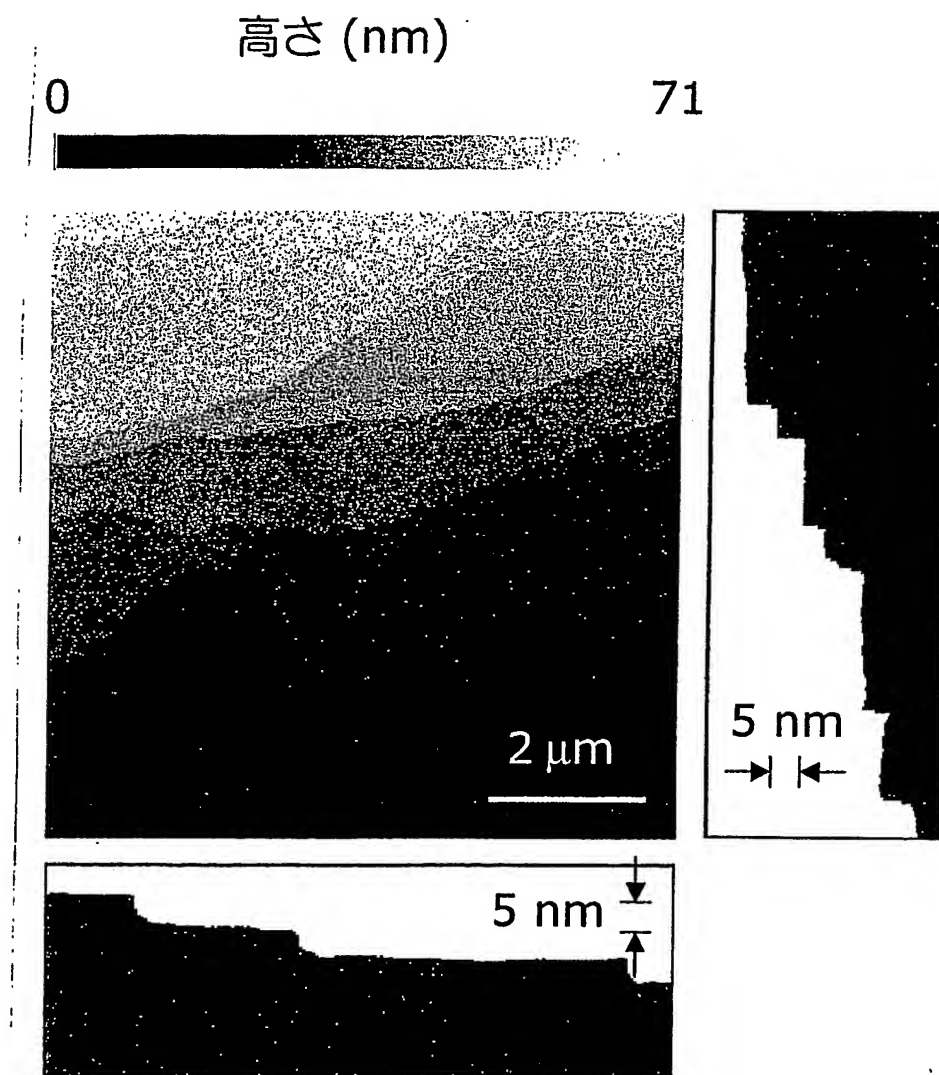
1 / 5

第1図



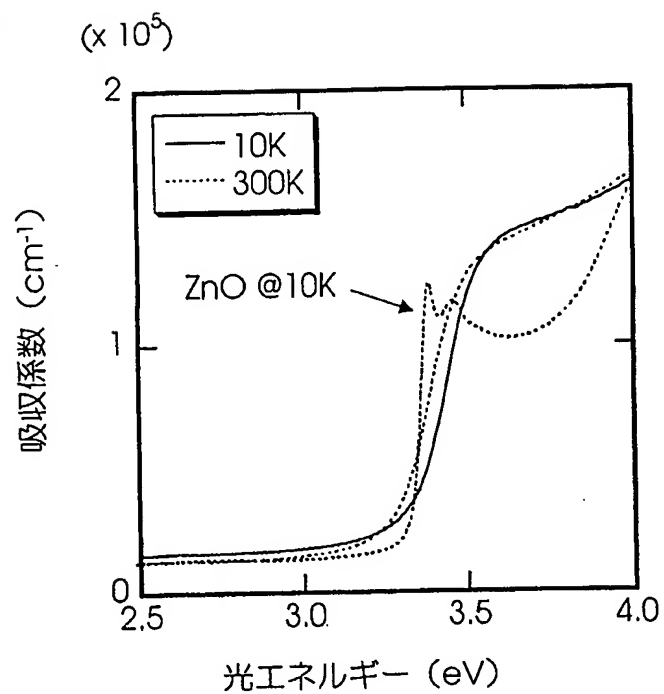
2 / 5

第2図

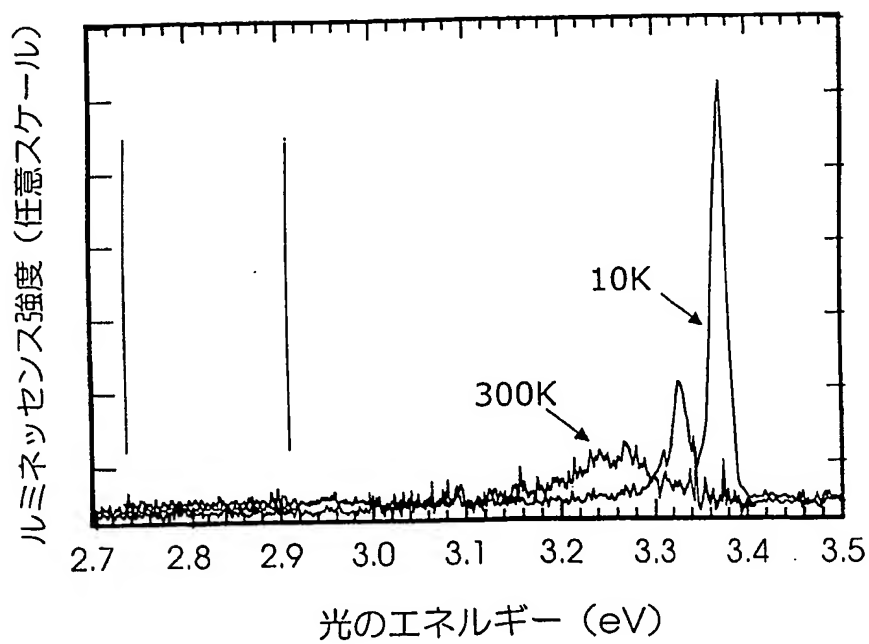


3 / 5

第3図

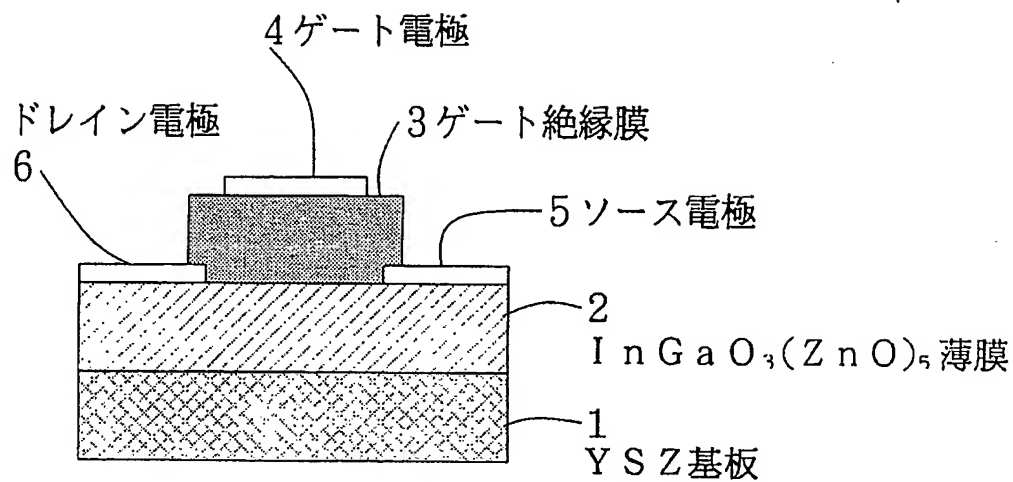


第4図

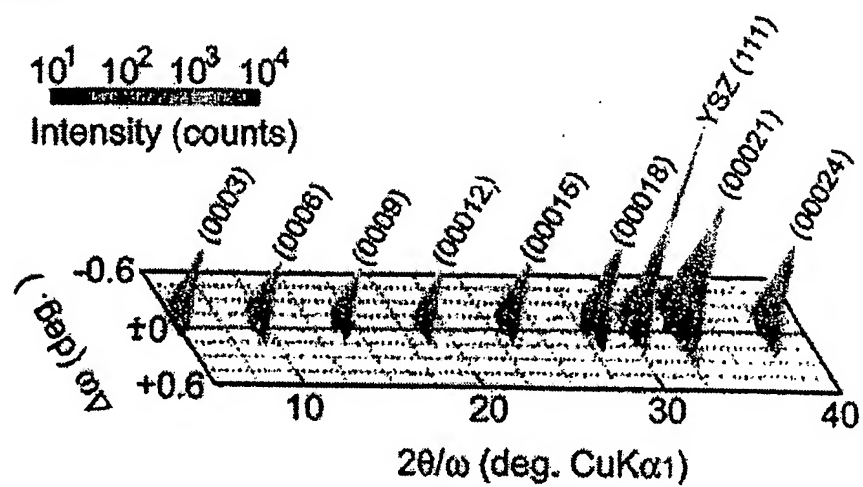


4 / 5

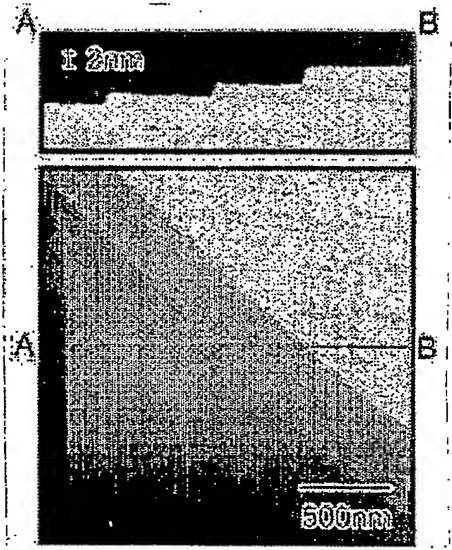
第5図



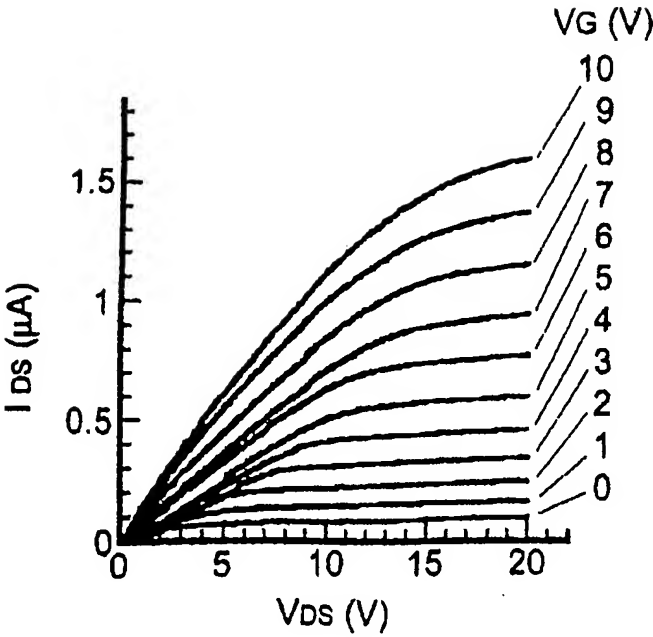
第6図



第 7 図



第 8 図



特許協力条約に基づく国際出願願書

E06007PCT

原本（出願用） - 印刷日時 2002年10月30日（30. 10. 2002）水曜日 14時32分59秒

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)）	本国際出願に関し、 科学技術振興事業団は、 本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付：	2002年09月09日（09. 09. 2002）
VIII-5-1 (iii)	開示の名称：	日経先端技術2002年9月9日号
VIII-5-1 (iv)	開示の場所：	日本国内
VIII-5-1 (v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。：	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B29/22, 68, C23C16/40, H01L21/205, H01L29/06,
H01L29/786

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B29/22, 68, C23C16/40, H01L21/205, H01L29/06,
H01L29/786

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-44236 A (Hoya Corp.), 15 February, 2000 (15.02.00), Full description (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 February, 2003 (06.02.03)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C30B29/22, 68, C23C16/40, H01L21/205 H01L29/06, H01L29/786		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C30B29/22, 68, C23C16/40, H01L21/205 H01L29/06, H01L29/786		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-44236 A (ホーヤ株式会社), 2000.02.15, 全明細書 (ファミリーなし)	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.02.03	国際調査報告の発送日 25.02.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JPO) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 敬士 電話番号 03-3581-1101 内線 3414	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.